日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

.11

2003年 1月31日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-024004

[ST. 10/C]:

[J P 2 0 0 3 - 0 2 4 0 0 4]

出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

ý

2003年 8月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

FSP-03836

【提出日】

平成15年 1月31日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B41J 2/01

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】

青野 俊明

【発明者】

【住所又は居所】

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株

式会社内

【氏名】

池田 賢治

【特許出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】

100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】

中島 淳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】

100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】

加藤 和詳

【電話番号】

03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用インクおよび画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料と下記一般式(I)で表される化合物とを含むインクジェット記録用インク。

【化1】

[一般式(I)中、Rは、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。 Xは、ヘテロ結合を有する 2 価の連結基を表し、Yは、下記A、C、ZはDで表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記Bで表される構造単位を 0 ~ 4 0 モル%含む基を表す。 n は、 1 0 ~ 3 5 0 0 の整数を表す。]

【化2】

[構造単位A~D中、R¹は水素原子または炭素数 1~6のアルキル基を表し、R²は水素原子または炭素数 1~10のアルキル基を表し、R³は水素原子またはメチル基を表し、R⁴は水素原子、-CH₃、-CH₂COOH(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CNを表す。 Z^1 は、水素原子、-COOH(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CONH₂を表し、 Z^2 は、-COOH(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-OSO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含

む)、または $-CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$ を表す。]

【請求項2】 前記疎水性基が、脂肪族基、芳香族基、または脂環式基である請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】 前記Rが、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、及びこれらの誘導体から選択される疎水性重合体の少なくとも一種に由来する基である請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクを用いて画像形成する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用インクおよび画像形成方法に関し、詳しくは、顔料を着色成分とするインクジェット記録用インク、および該インクジェット記録用インクを用いた画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

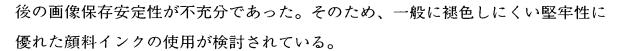
インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと 、記録時の騒音が少ないこと、さらにカラー記録が容易に行なえることから、急 速に普及、発展しつつある。

[0003]

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いる方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式があり、これらに対応して種々のインクが用いられる。

[0004]

インクジェット記録用のインクには、水性インク、油性インク、または固体 (溶融型) インクがある。これらインクに用いられる色素としては、染料と顔料が知られているが、染料を用いたインクでは出力画像の堅牢性、すなわち画像形成



[0005]

顔料インクは、通常水不溶性の有機顔料を水性媒体に分散して得られるが、一般には顔料を界面活性剤や分散ポリマーを含む水性媒体に添加後、硬質ビーズを用いてサンドミル、ボールミルなどの分散機によって微細化する工程を経る。このとき、顔料の粒子径が大きいとインクの保存安定性、吐出性が問題となる。したがって、微細でかつ安定な顔料分散物を得る技術の確立が大きな課題となっていた。

[0006]

かかる課題に対し、粒径 100μ m以下の分散メディア(50μ mのポリマービーズなど)を用いた高速ミル分散によって、粒径100nm以下の有機顔料粒子分散物を得る方法が記載されているものがある(例えば、特許文献 1参照)。確かに、この方法によると微細な分散物が得られるものの、分散に多大なエネルギーを要するほか、分散液とビーズとを分離する分離工程も必要であり、工程上も煩雑となる。

[0007]

別の方法として、顔料を構成するモノマー分子を溶液に溶解させると共にその溶解度を低下させることによって、顔料粒子を析出させる方法がある。これは、顔料の製造方法として知られているアシッドペースト法であり、濃硫酸に有機顔料を溶解させ、その溶液を水に激しく攪拌しながら添加することで微細な顔料粒子を析出させる。また更に、粗製キナクリドンを苛性アルカリおよび水の存在下でジメチルスルホキシドに溶解し、これを更に水に添加することで顔料粒子を得る記載もある(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、これらの方法は、顔料粒子を析出させた後に顔料の溶剤(濃硫酸や有機溶剤)を除去する工程が不可欠であり、やはり工程上煩雑となる。

[0008]

一方、疎水性染料を超臨界流体中に溶解させると共にその溶解度を低下させて 疎水性染料を析出させることによって、水性インクを製造する方法もある(例え ば、特許文献3参照)。また染料系では、白抜けやドットみだれのない鮮明な画像を形成する技術が記載されたものもある(例えば、特許文献4参照)。

[0009]

【特許文献1】

特開平9-176543号公報

【特許文献2】

特開昭 5 4 - 1 3 0 6 2 0 号公報

【特許文献3】

特開2001-172532号公報

【特許文献4】

特開平10-95942号公報

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記方法のいずれにおいても、微細に分散された顔料は、顔料の種類によっては直ちに凝集し、安定なものでも保存経時で少しずつ凝集してしまう。 顔料の凝集を防止するための分散安定剤も各種提案されているが、未だ安定した 分散性を確保できるまでには至っていない。

[0011]

また、顔料含有のインクをインクジェット記録用のインクとして使用した場合、プリンタのノズルに残存するインクが析出して液詰まりを起こす問題もある。 さらに液詰まりを起こした場合に、液詰まりしたノズルを洗浄 (クリーニング) しても一度析出して固まった顔料を除去することは容易ではない。この液詰まりは、顔料の凝集に伴なって生じ易くなる。

[0012]

本発明は、上記に鑑み成されたものであり、下記目的を達成することを課題と する。すなわち、本発明は、

第1に、分散粒子の粒子径が小さく、かつ分散安定性に優れ、ノズルでの液詰まりの発生を抑えると共に発生した液詰まりの洗浄 (クリーニング) 性に優れたインクジェット記録用インクを提供することを目的とし、

5/

第2に、前記インクジェット記録用インクを用い、吐出不良に伴なう画像品質 の低下や画像形成不良を起こすことなく、安定的に高画質画像を形成することが できる画像形成方法を提供することを目的とする。

[0013]

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。すなわち、

<1> 顔料と下記一般式(I)で表される化合物とを少なくとも含むインクジェット記録用インクである。

 $[0\ 0\ 1\ 4]$

【化3】

[0015]

前記一般式(I)中、Rは、疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。Xは、ヘテロ結合を有する 2 価の連結基を表し、Yは、下記A、C、ZはDで表される構造単位の少なくとも一つを含み、かつ下記Bで表される構造単位を 0 ~ 4 0 +

[0016]

【化4】

[0017]

前記構造単位 $A\sim D$ 中、 R^1 は水素原子または炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子または炭素数 $1\sim 1$ 0のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子ま

6/

たはメチル基を表し、 R^4 は水素原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2COOH$ (アンモニウ ム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CNを表す。 Z^1 は、水素原子、-C〇〇H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-СОNHっを表し 、 Z^2 は、-COOH(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-SO_3H$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、-OSO3H(アンモニウム塩、ア ルカリ金属塩を含む)、-CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含 む)、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H(アンモニウム塩、アルカリ金属塩を 含む)、または-CONHCH₂CH₂CH₂N+(CH₃)₃C1-を表す。

[0018]

< 2 > 前記疎水性基が、脂肪族基、芳香族基、または脂環式基である前記< 1>に記載のインクジェット記録用インクである。

<3> 前記Rが、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル 酸エステル、ポリ塩化ビニル、及びこれらの誘導体から選択される疎水性重合体 の少なくとも一種に由来する基である前記<1>に記載のインクジェット記録用 インクである。

<4> 前記<1>~<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インク を用いて画像形成する画像形成方法である。

[0019]

【発明の実施の形態】

以下、本発明のインクジェット記録用インクおよびこれを用いた画像形成方法 について詳細に説明する。

[0020]

本発明のインクジェット記録用インクは、顔料と以下に示す一般式(I)で表 される化合物とで構成され、一般には水および必要に応じ水溶性有機溶剤を含ん でなり、さらに必要に応じて他の成分を含んでなる。

[0021]

(一般式 (I) で表される化合物)

本発明のインクジェット記録用インクは、下記一般式(I)で表される化合物 を含有する。この化合物は、末端に疎水性基を持つ水溶性ポリマーであり、疎水 性分散物である顔料の凝集を効果的に抑制し、均一な分散状態を安定に保持する ことができる。

[0022]

すなわち、顔料は、該顔料表面にその疎水性基を吸着させると共に、残った水溶性ポリマー部分が外側に向けて配向されるように覆われた状態で分散媒体中に存在すると考えられ、これにより顔料の凝集を起こすことなく均一かつ安定に水系媒体に分散させることができるものと推測される。その結果、含有される顔料のインク中における分散安定性が高められ、長期にわたる保存経時での不安定性や凝集を回避でき、小粒径に保持でき、プリンタのノズル先端で液詰まりを起こして吐出不良や画像形成不能を招くのを効果的に防止することができる。

[0023]

【化5】

R—X-(Y)n−H 一般式(Ⅰ)

[0024]

前記一般式(I)中、Rは疎水性基または疎水性重合体に由来する基を表す。前記疎水性基としては、脂肪族基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基など)、芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基など)、脂環式基が好ましく、これらの基は無置換でも更に置換基を有していてもよい。ここでの置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、Nー置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基等が挙げられる。

[0025]

前記疎水性基が、置換又は無置換の脂肪族基、芳香族基または脂環式基である場合には、該基が効果的に顔料の表面に吸着されることで顔料との親和性が一層高められるので、顔料の分散安定性に対する向上効果が特に大きい。これらの中でも更に、置換又は無置換の脂肪族基が好ましく、該脂肪族基の中でも炭素数3~70のアルキル基が好ましく、炭素数4~50のアルキル基がより好ましく、

炭素数8~24のアルキル基が最も好ましい。

[0026]

前記疎水性重合体としては、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル(例えばポリメタクリル酸メチル)及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、またはポリブテン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、及びポリバーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレン等の水に不溶性のポリオキシアルキレン類、ポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体、などが挙げられる。中でも特に、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、並びにポリ塩化ビニルが好ましい。

[0027]

また、前記疎水性重合体の重合度としては、 $2\sim500$ が好ましく、 $2\sim20$ 0がより好ましく、 $2\sim100$ が特に好ましい。

[0028]

前記Rが疎水性基を表す場合の好ましい例(S-1~S-51)を以下に示す。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

[0029]

【化6】

- (S-1) $n-C_{12}H_{25}-$
- (S-2) C₁₆H₃₃-
- (S-3) $C_{12}H_{25}NHCOCH_2-$
- (S-4) $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2-$
- (S-5) $(C_{18}H_{37})_2NCH_2CH_2CH_2-$
- (S-6) $C_2H_5SO_2CH_2CH_2-$
- (S-7) O-CH₂CH₂-

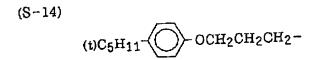
[0030]

【化7】

(S-9) (t)C₅H₁₁ OCH₂CH -
$$C_2$$
H₅

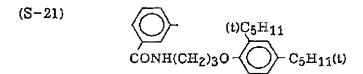
[0031]

【化8】



[0032]

【化9】



(S-22)
$$CH_3$$
 CON $C_{18}H_{37}(n)$

(S-26)
$$(t)C_{5}H_{11} - (CH_{2})_{4} - NHSO_{2} - (CH_{2})_{4} - NH$$

【化10】

(S-28) Cl
$$C_{15H_{31}(n)}$$
 SO₂NH(CH₂)₃O $C_{15H_{31}(n)}$

[0034]

【化11】

[0035]

【化12】

(S-38)

(S-39)

(S-40)

(S-41)

(\$-42)

[0036]

【化13】

$$(S-44)$$

(S-46)

$$CH_3O - C_6H_{13}(t)$$
 $C_6H_{13}(t)$

(S-47)

[0037]

【化14】

(S-48)

(S-49)

$$(S-50)$$

(S-51)

[0038]

前記一般式(I)中、Xは、ヘテロ結合を有する2価の連結基を表す。

前記「ヘテロ結合を有する2価の連結基」としては、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、チオエステル結合、スルホニル結合、アミド結合、イミド結合、スルホンアミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、チオウレア結合、等が挙げられる。中でも、合成または変性が有利である観点より、エーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合、チオエステル結合が好ましく、特にエーテル結合、エステル結合、チオエーテル結合が好ましい。

[0039]

前記一般式(I)中、Yは、下記A、C、又はDで表される構造単位の少なくとも一つを含むと共にさらに下記Bで表される構造単位を $0\sim4$ 0モル%(Yを占める比率)含む基を表す。

[0040]

【化15】

[0041]

前記Yで表される構造単位A、B、及びD中の R^1 は、水素原子または炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基を表す。炭素数 $1\sim 6$ のアルキル基としては、特にメチル基が好ましい。

[0042]

前記Yで表される構造単位B中の R^2 は、水素原子または炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基を表し、該アルキル基はさらにヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等で置換されていてもよい。前記炭素数 $1\sim 10$ のアルキル基としては、特にメチル基が好ましい。

[0043]

前記Yで表される構造単位C中の R^3 は、水素原子またはメチル基を表し、好ましくは水素原子を表す。また、前記Yで表される構造単位C中の R^4 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-CH_2COOH$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または-CNを表し、好ましくは水素原子または $-CH_2COOH$ (アンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)を表す。

[0044]

前記Yで表される構造単位C中の Z^1 は、水素原子、-COOH(アンモニウ

ム塩、アルカリ金属塩を含む)、または $-CONH_2$ を表し、好ましくは-COOH(r)でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)を表す。また、 Z^2 は、-COOH(r)でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-SO_3H(r)$ でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-SO_3H(r)$ でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-CONH_2SO_3H(r)$ でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、 $-CONH_2SO_3H(r)$ でキニウム塩、アルカリ金属塩を含む)、または $-CONH_2CH_2CH_2N+(CH_3)_3C1$ で表し、好ましくは-COOH(r)でンモニウム塩、アルカリ金属塩を含む)を表す。

[0045]

前記Yを構成する前記構造単位Aとしては、例えば、ビニルアルコール、 α – メチルビニルアルコール、 α – プロピルビニルアルコール等に由来の構造単位が挙げられる。

前記Yを構成する前記構造単位Bとしては、例えば、酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル、又はこれらのα置換体等に由来の構造単位が挙げられる。

[0046]

前記Yを構成する前記構造単位Cとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸(各々アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。)、マレイン酸又はイタコン酸(各々モノアルキルエステル、アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。)、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2ーアクリルアミドー3ーメチルプロパンスルホン酸、又は2ーメタクリルアミドー3ーメチルプロパンスルホン酸(各々アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、メタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の、水中でイオン解離する単量体に由来の構造単位が挙げられる。

前記Yを構成する前記構造単位Dとしては、例えば、 $-CH_2CH$ (OH) CH_2O- 、 $-CH_2C(CH_3)$ (OH) CH_2O- 、 $-CH_2C(C_2H_5)$ (OH) CH_2O- 、等が挙げられる。

[0047]

上記の構造単位の中でも、前記構造単位Aとしてはビニルアルコールに由来の構造単位が、前記構造単位Bとしては酢酸ビニルに由来の構造単位が、前記構造単位Cとしてはカルボン酸(アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。)を含むビニルモノマーに由来の構造単位、スルホン酸(アンモニウム塩、またはNa、K等の金属塩を含む。)を含むビニルモノマーに由来の構造単位が、すたはNa、K等の金属塩を含む。)を含むビニルモノマーに由来の構造単位が、前記構造単位Dとしては-CH₂CH(OH)CH₂O-、が好ましい。

更に前記構造単位の中でも、ビニルアルコールに由来の構造単位(構造単位A)、酢酸ビニルに由来の構造単位(構造単位B)がより好ましく、特にビニルアルコールに由来の構造単位が最も好ましい。

[0048]

また、前記一般式(I)中のYの重合度、すなわちnは、数平均重合度で10~3500の整数を表し、中でも10~2000が好ましく、10~1000がより好ましく、10~500が特に好ましく、50~300が最も好ましい。該 nが、10未満であると水溶性が不足することがあり、3500を超えると顔料の分散安定性が低下することがある。

[0049]

前記一般式(I)において、水溶性ポリマー部分 $-(Y)_n$ -を構成する構造単位A、B、C、及びDの構成比率は、構造単位Bの比率を $0\sim4$ 0モル%とする以外(他はA, C, 及びDの少なくとも一種で構成)特に制限はなく、構造単位B以外の各構造単位の単独重合を含め、二種以上を任意の比率で共重合させたものを使用することができる。

[0050]

前記一般式(I)で表される化合物には、水溶性から水分散性までの広範な化合物が含まれる。水溶性ないし水分散性である限り、前記Yとして前記構造単位 A、B、C、D以外の他の構造単位を含んでいてもよい。他の構造単位としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、Nービニルピロリドン、塩化ビニル、またはフッ化ビニル等に由来する構造単位が挙げられる。

[0051]

前記一般式(I)で表される化合物において、目的により該化合物を構成する 疎水性セグメント(R)及び親水性セグメント(Y)の最適化学組成並びに分子 量等は異なるが、いずれの目的においても前記疎水性セグメントと親水性セグメ ントとの質量比(R/Y)は、 $0.001 \le R/Y \le 2$ を満たすことが好ましく 、その分散安定効果の点で $0.01 \le R/Y \le 1$ を満たすことが特に好ましい。

[0052]

前記一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例(例示化合物 $P-1\sim P-1$ 8)を、一般式(I)中のR、X及びY(構造単位A、B、C、D)、並びにn (Yの重合度)を示すことにより下記の表1及び表2に挙げる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

[0053]

【表1】

室		:			\
化合物	r	×	[%개 1] ∀	[%# 1]	C . 毛ル%
P-1	S-1 (*1)	-S-	86	2	
P-2	S-1 (*I)	-S-	88	12	
P-3	S-1 (*1)	-S-	86	2	
P-4	n-C ₄ H ₉ -	-S-	06	10	
P-5	t-C ₈ H ₁₇ -	-S-	88	12	
P-6	n.C ₃₀ H ₆₁ -	-S-	88	12	
P-7	n.C ₁₈ H ₃₇ ~	-S-	86	2	
P-8	C ₁₂ H ₂₅ (分岐)-	-S-	86	2	
P-9	ホッリメタクリル酸メチル	-S-	94. 5	2.5	-(-CH ₂ -CH(CONHC(CH ₃) ₂ -CH ₂ SO ₃ Na)-)-, 3
P-10	Pー10 木リスチレン	-S-	93.6	1.4	-(-CH ₂ -CH(COONa)-)-, 5
P-11	P-11 本リオキシプロピレン	-S-	79. 1	15.9	-(-CH ₂ -C(CH ₂ COONa)(COONa)-)-, 5
P-12	P-12 本。リスチレン	-S-	89. 7	0.3	-(-CH ₂ -C(CH ₂ COONa)(COONa)-)-, 10

A) -(-CH₂-CH(OH)-)- ,B) -(-CH₂-CH(OCOCH₃)-)-*1: S-1は上記に例示した疎水性基である。

[0054]

【表2】

例示	R	×	Υ
化合物			(重合度)
P-13	S-1	-c-o-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
		Ö	он (10)
P-14	C ₈ H ₁₇ -	-c-o-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
		ő	он (10)
P-15	C ₁₀ H ₂₁ -	-c-o-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
		ő	он (10)
P-16	C ₁₈ H ₃₇ -	-c-o-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
	:	Ö	он (10)
P-17	S-1	-c-o-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
		Ö	OH (20)
P-18	S-1	-0-	-CH ₂ -CH-CH ₂ -O-
			он (20)

*1: S-1は上記に例示した疎水性基である。

[0055]

前記一般式(I)で表される化合物は、例えば、特開昭 62-288643号、同 61-254237号、同 61-254237号、同 61-254239号、同 61-254240号等の各公報に記載の方法によって容易に合成することができる。また、一般式(I)の R がアルキル基の場合は、市販品として、例えば(株)クラレ製の「MP-103」、「MP-203」、「MP102」等として入手可能である。

[0056]

前記一般式(I)で表される化合物のインクジェット記録用インクにおける含有量としては、後述の顔料の質量に対して、 $1\sim50$ 質量%が好ましく、 $3\sim30$ 質量%がより好ましく、 $5\sim20$ 質量%が特に好ましい。該含有量が、1質量%未満であると顔料の表面に充分に吸着されず、顔料が凝集してしまうことがあり、50質量%を超えるとインクの粘度が大きくなり過ぎる等して吐出特性が悪化することがある。

[0057]

(顔料)

本発明のインクジェット記録用インクは、着色成分として顔料を含有する。顔料の種類に特に制限はなく、従来公知の有機顔料および無機顔料から適宜選択することができる。特に有機顔料が好適である。具体例として、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料、アゾレーキ系顔料、アゾ系顔料、塩基性染料型レーキ系顔料、酸性染料型レーキ系顔料、ニトロ系顔料、ニトロソ系顔料、アニリンブラック、カーボンブラック、量光蛍光顔料、などが挙げられる。これらのうち、好ましくはキナクリドン系、フタロシアニン系、アゾ系、アントラキノン系、またはカーボンブラックの各顔料である。

[0058]

前記顔料のインクジェット記録用インクにおける含有量としては、該インクの 全質量の $0.1\sim20$ 質量%が好ましく、 $0.5\sim15$ 質量%がより好ましい。

[0059]

(水および水溶性有機溶剤)

本発明のインクジェット記録用インクは、一般に水もしくは水溶性有機溶剤、 あるいは水及び水溶性有機溶剤を含有する。好ましくは、後述の乾燥防止剤や浸 透促進剤などの溶解の目的で水溶性有機溶剤を水と共に含有する。

[0060]

前記水溶性有機溶剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2ーメチルー1、3ープロパンジオール、1、2、6ーヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレング

リコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、Nーエチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3ースルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

[0061]

また、上記の水溶性有機溶剤は単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。これらの水溶性有機溶剤はインクジェット記録用インク中に10~50質量%含有することが好ましい。

[0062]

本発明に係るインクジェット記録用インクは、顔料および前記一般式 (I) で表される化合物を含む水分散物を得た後、更に後述の各種添加剤を当該分野で知られている適当量を加え、インクとすることができる。

[0063]

(他の成分)

本発明においては、顔料の分散安定性を高める目的で、顔料を分散させる分散 剤を含有することができる。該分散剤としては、各種界面活性剤、分散ポリマー (親水部と疎水部を持つ共重合体)が挙げられる。前記界面活性剤の例としては 、後述するインクの表面張力調整剤と同様のものを挙げることができる。

[0064]

前記分散剤以外に各種添加剤として、インクの噴射口での乾操による液詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙に浸透しやすくさせるための浸透促進剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤、紫外線吸収剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

[0065]

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコ

ール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2ーメチルー1,3ープロパンジオール、1,2,6ーへキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1,3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、Nーエチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3ースルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうち、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

[0066]

また、上記の乾燥防止剤は、単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい 。これらの乾燥防止剤は、インクジェット記録用インク中に10~50質量%の 範囲で含有することが好ましい。

[0067]

浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール,ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類や、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらの浸透促進剤は、インクジェット記録用インク中に $10\sim30$ 質量%の範囲で含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい

[0068]

紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、該紫外線吸収剤としては、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾ

フェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

[0069]

防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウム ピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインクジェット記録用インク中に0.02~1.00質量%の範囲で含有するのが 好ましい。

[0070]

p H調整剤は、着色微粒子分散液の p H調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、 p H 4 . $5\sim1$ 0 . 0 となるように添加するのが好ましく、 p H 6 ~1 0 . 0 となるよう添加するのがより好ましい。 p H 調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

[0071]

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)、炭酸塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど)、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

[0072]

表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が 挙げられる。例えば、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸 エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩 、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホ ン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げる ことができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエー テル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸 エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エ ステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキ シエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることができる。アセ チレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(A irProducts&Chemicals社)も好ましく用いられる。また、 N. N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両 性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157、636号の第(37)~(3 8) 頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119 (1989年) 記載の界 面活性剤として挙げたものも使うことができる。

[0073]

本発明のインクジェット記録用インクの表面張力は、表面張力調整剤を使用してあるいは使用しないで $20\sim60\,\mathrm{mN/m}$ が好ましい。さらに $25\sim45\,\mathrm{mN/m}$ が好ましい。また、粘度は $30\,\mathrm{mPa}$ ・s以下が好ましく、 $20\,\mathrm{mPa}$ ・s以下がより好ましい。

[0074]

本発明の画像形成方法においては、上記の本発明のインクジェット記録用インクを用いて単色若しくは多色の画像を形成する。

本発明のインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成する場合には、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、およびイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクを用いてもよい。これら各種色調のインクの少なくとも1つが本発明のインクジェット記録用イ

ンクであると、色相が良好でスジやカスレのない高品質のフルカラー画像を形成できるので好ましい。さらに、これら各種色調のインクの全てが本発明のインクジェット記録用インクであると、色相に優れ鮮やかで、かつスジやカスレのない高品質のフルカラー画像を形成できるのでより好ましい。

[0075]

本発明のインクジェット記録用インクを用いた画像形成方法に使用される被記録材としては、普通紙、コート紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。特にコート紙を受像材料として用いると、画質、画像保存耐久性が向上する。

また、本発明のインクジェット記録用インクは、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載のインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等への画像形成にも用いることができる。

[0076]

以下、被記録材について、記録紙および記録フィルムを例に更に説明する。

記録紙および記録フィルムを構成する支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの、合成紙、およびプラスチックフィルムシートのいずれであってもよい。かかる支持体の厚みは、10~250μmが望ましく、その坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、直接インク受容層(及び必要に応じてバックコート層)を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層(及び必要に応じてバックコート層)を設けてもよい。さらに、支持体にはマシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー

装置により平坦化処理を行なってもよい。

[0077]

本発明においては、支持体の両面がポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン、若しくはこれらのコポリマー)でラミネートされた被覆紙または被覆プラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンには、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化 亜鉛)、染料(例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することも好適である。

[0078]

支持体上にインク受容層を有する場合の該インク受容層は、顔料や水性バインダーを用いて構成することができる。前記顔料としては白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。これら白色顔料のうち、多孔性無機顔料が望ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。上記顔料は二種以上を併用してもよい。

[0079]

インク受容層を構成する水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられ、顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で、特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコ

ールが好適である。水性バインダーは、一種単独で又は二種以上を併用することができる。

[0080]

インク受容層には、上記の顔料及び水性バインダー以外に、さらに耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

[0081]

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限 定されるものではない。

[0082]

(実施例1~6)

ーインク101~106の作製-

ジメチルホルムアミド10gに、下記顔料2.0gと、疎水性ポリマー(n-7 デルアクリレート/N- ビニルピロリドン/アクリル酸共重合体 [共重合比(モル比)=55/40/5])2.0gと、下記表1に示す水溶性ポリマー(一般式(I)で表される化合物;表1に示す添加量にて)とを溶解させ、得られた溶液を、水89gに10%水酸化ナトリウム水溶液1.16gを加えた水溶液中に撹拌しながら少しずつ添加し、顔料含有分散液 I を調製した。なお、表1中のMP-103及びMP-203(いずれも(株)クラレ製)は、10%水溶液として添加した。

[0083]

【化16】

[0084]

[0085]

顔料含有微粒子分散液IIを用いて、下記組成からなる本発明のインクジェット 記録用インク101~106を作製した。

·前記顔料含有微粒子分散液II …12.5g

・エチレングリコール

··· 1. 3 g

・グリセリン

··· 1. 3 g

・水

…全体で25gとなる量

[0086]

【表3】

	インク	水溶性ポリマー ^(*1)		
		R ^(*2)	n ^(*2)	添加量 (*3)
実施例1	101	C ₁₂ H ₂₅	10	10
実施例2	102	C ₁₂ H ₂₅	20	10
実施例3	103	C ₁₄ H ₂₉	10	10
実施例4	104	MP-103 ^(*4)		10
実施例5	105	C ₁₂ H ₂₅	10	5
実施例6	106	MP-203 ^(*4)		5
比較例1	107			

*1: 一般式(I)で表される化合物

*2: R, nは、一般式(I)中のR, nを表す。

*3: 疎水性ポリマーと顔料の合計量に対する割合(質量%)

*4: MP-103, 203は、(株)クラレ製の末端アルキル変性ポリビニルアルコール

[0087]

(比較例1)

実施例1~6において、水溶性ポリマー(一般式(I)で表される化合物)を

含有しなかったこと以外、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録用 インク107を作製した。

[0088]

-画像形成および評価-

上記より作製したインクジェット記録用インク101~107の各々について、インクジェットプリンタPM950C(セイコーエプソン社製)のブラック用のカートリッジに入れ、ヘッドクリーニングを行なった後、カートリッジに入れた状態で1ヶ月放置した。その後、ヘッドクリーニングを実施せずに同プリンタを用いて富士写真フイルム(株)製のインクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印字し、このときの各インクの吐出安定性および画像形成性を下記基準に基づいて評価した。評価した結果は下記表2に示す。

[評価基準]

A:画像中へのスジの発生や液詰まりの発生は全く認められなかった。

B:画像中に若干スジが発生した。

C:印字可能であったが、画像がかすれてしまった。

D:液詰まりが発生して印字することができなかった。

[0089]

【表4】

	インク	吐出安定性 /画像形成性
実施例1	101	Α
実施例2	102	Α
実施例3	103	Α
実施例4	104	Α
実施例5	105	Α
実施例6	106	Α
比較例1	107	С

[0090]

上記表4に示すように、顔料と共に水溶性ポリマーとして一般式(I)で表さ

れる化合物を含有する本発明のインクジェット記録用インク101~106では 、長期保存した後の吐出安定性はいずれも良好であり、保存時の分散安定性に優 れることが示唆され、形成された画像にはインクのかすれやスジの発生はなく、 画像品質は良好であった。一方、同様の水溶性ポリマーを含有しなかった比較の インクジェット記録用インク107では、液詰まりを伴なってかすれた画像しか 形成することができなかった。即ち、インクジェット記録用インク107は長期 保存時の分散安定性に劣っていたものと考えられる。

[0091]

【発明の効果】

本発明によれば、分散粒子の粒子径が小さく、かつ分散安定性に優れ、ノズルでの液詰まりの発生を抑えると共に発生した液詰まりの洗浄 (クリーニング) 性に優れたインクジェット記録用インクを提供することができる。また、

前記インクジェット記録用インクを用い、吐出不良に伴なう画像品質の低下や画像形成不良を起こすことなく、安定的に高画質画像を形成することができる画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散粒子の粒子径が小さく、かつ分散安定性に優れ、ノズルでの液詰まりの発生を抑えると共に発生した液詰まりの洗浄(クリーニング)性に優れたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 顔料と下記一般式(I)で表される化合物とを含むインクジェット記録用インク〔R:疎水性基、疎水性重合体に由来する基;X:ヘテロ結合を有する 2 価の連結基;Y:下記A、C若しくはD及び 0 ~ 4 0 モル%の下記B; n=10~3500; R^1 : H、アルキル基; R^2 : H、アルキル基; R^3 : H、メチル基; R^4 : H、-CH₃、-CH₂COOH、-CN; Z^1 : H、-COOH、-CONH₂; Z^2 : -COOH、-SO₃H、-OSO₃H、-CH₂SO₃H、-CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃H、-CONHCH₂CH₂CH₂N+(CH₃)₃C 1-〕である。

【化1】

R-X-(Y)n H 一般式(I)

【選択図】 なし

特願2003-024004

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月14日 新規登録

住所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社